

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

61/68 (C) Derwent

AN - 1999-064855 [06]

XA - C1999-019637

TI - **Urethane prepolymer composition** used as sealing material for car -
is prepared by reacting polyether tri:ol and optionally polyether
diol with di:isocyanate to form prepolymer, and **bonding terminal**
isocyanate groups with mono:alcohol or polyether mono:ol

DC - A25 A81 G03

PA - (YOKO) YOKOHAMA RUBBER CO LTD

NP - 1

NC - 1

PN - JP10310627 A 19981124 DW1999-06 C08G-018/48 5p *

AP: 1997JP-0124022 19970514

PR - 1997JP-0124022 19970514

AB - JP10310627 A

A urethane prepolymer compsn. is prepd. by reacting polyether triol
(average mol. wt. = 1000-7000) or a mixed polyol comprising
polyether triol and polyether diol (average mol. wt. = 1000-7000)
with a diisocyanate in an equiv. ratio of NCO/OH of 1.1-2.5 to form
a urethane prepolymer (A), and bonding the terminal NCO gps. (5-30
mol%) of (A) with a mono-alcohol or a polyether mono-ol (mol. wt. =
200-2000).

- USE - The urethane prepolymer compsn. is used as a sealing material for car.
- ADVANTAGE - The compsn. has a low viscosity and does not foam at all even on accelerated curing at 40 deg. C. Its physical properties are easily controlled by changing the added amt. of the alcohol or polyether mono-ol. (Dwg.0/0)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-310627

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	F I	
C 0 8 G 18/48		C 0 8 G 18/48	Z
18/10		18/10	
18/80		18/80	
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	
C 0 9 J 175/04		C 0 9 J 175/04	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-124022

(22)出願日 平成9年(1997)5月14日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 佐復 高弘

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 西田 剛

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

(54)【発明の名称】 ウレタン組成物

(57)【要約】

【課題】低粘度で、かつ、高温多湿下での促進硬化時に発泡が抑止されるウレタン組成物の提供。

【解決手段】平均分子量1000～7000のポリエテルトリオール、もしくは、ポリエテルトリオールとポリエテルジオールからなる平均分子量1000～7000の混合ポリオールと、ジイソシアネートとを、NCO基/OH基の当量比が1.1～2.5である範囲で反応させてなるウレタンプレポリマー(A)の分子末端イソシアネート基の5～30モル%に、モノアルコール、もしくは、分子量200～2000のポリエテルモノオールを結合してなるウレタンプレポリマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均分子量1000～7000のポリエーテルトリオール、もしくは、ポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールからなる平均分子量1000～7000の混合ポリオールと、ジイソシアネートとを、NCO基/OH基の当量比が1.1～2.5である範囲で反応させてなるウレタンプレポリマー(A)の分子末端イソシアネート基の5～30モル%に、モノアルコール、もしくは、分子量200～2000のポリエーテルモノオールを結合してなるウレタンプレポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、粘度が低く、高温多湿下で促進硬化を行なっても発泡することのないウレタン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、一液湿気硬化型のウレタンシーリング材に用いられるウレタンプレポリマーは、ジオールとトリオールとにジイソシアネートを反応させたウレタンプレポリマーが主流である。このようなウレタンプレポリマーは、硬化反応の際に、ウレタンプレポリマー中の遊離イソシアネートと水分との反応により炭酸ガスを発生し、発泡するという問題点を有している。遊離イソシアネートを減少させるために、ウレタンプレポリマー合成に用いられるジイソシアネートの配合量を減らすと、発泡性はある程度抑制されるものの、生成されるウレタンプレポリマーの粘度が高くなりすぎ、取扱作業性に劣る。従来より、このようなウレタンプレポリマーを含む一液湿気硬化型のウレタン組成物については、発泡性と粘度のバランスをとるのが非常に困難であるという問題がある。その結果、硬化段階で高温多湿下にさらされる用途、例えば自動車用シーリング材等への使用が困難となっている。また、ウレタンシーリング材の物性、例えば、硬度、モジュラス等を調節するためには、原料として用いるトリオールとジオールの平均分子量を調節したり、ウレタンプレポリマーに含有されるこれらポリオールとジイソシアネートのNCO基/OH基の当量比を調節するのが一般的な方法である。このように予め配合を調節する方法は、生成されたウレタンプレポリマーに添加物を加えて調節するといった方法に比べれば、若干手間のかかる方法である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決することにより、低粘度であって、高温多湿下で促進硬化を行なっても発泡が抑止されるウレタン組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、平均分子量1000～7000のポリエーテルトリオール、

もしくは、ポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールからなる平均分子量1000～7000の混合ポリオールと、ジイソシアネートとを、NCO基/OH基の当量比が1.1～2.5である範囲で反応させてなるウレタンプレポリマー(A)の分子末端イソシアネート基の5～30モル%に、モノアルコール、もしくは、分子量200～2000のポリエーテルモノオールを結合してなるウレタンプレポリマー組成物を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳細に説明する。本発明の第1の特徴は、本発明のウレタンプレポリマー組成物(以下、本発明の組成物と記す)の合成に用いられるウレタンプレポリマー(A)中のNCO基/OH基の当量比(以下、NCO/OHと記す)が1.1～2.5、好ましくは1.8～2.2と、高めの値をとることである。第2の特徴は、本発明の組成物が、ウレタンプレポリマー(A)合成後に特定のモノオールを添加して得られるウレタンプレポリマー組成物であることである。

【0006】上記ウレタンプレポリマー(A)は、ポリエーテルトリオール、もしくは、ポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールからなる混合ポリオールと、ジイソシアネートとを反応させてなるウレタンプレポリマーである。本発明に用いられるポリエーテルトリオールには、特に限定はなく、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等のアルキレンオキシドと、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の活性水素化合物との付加重合によって製造される各種のものが使用可能である。具体的には、ポリテトラメチレントリオール、ポリエチレントリオール、ポリプロピレントリオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシブチレントリオール等を挙げることができる。これらのポリエーテルトリオールは、1種もしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明に用いられるポリエーテルトリオールは、平均分子量が1000～7000のものが用いられる。分子量をこの範囲にすることにより、得られるウレタン組成物の粘度が適度なものとなり、シーリング材等として優れた性能を発現できるからである。平均分子量は、より好ましくは4000～6000である。

【0007】本発明に用いられるポリエーテルジオールには、特に限定はなく、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等のアルキレンオキシドと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、4,4'-ジヒドロキシフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシフェニルプロパン等の活性水素化合物との付加重合によって製造される各種のもの

が使用可能である。具体的には、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール等を挙げることができる。これらのポリエーテルジオールは、1種もしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0008】本発明においては、ポリエーテルトリオールに代えてポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールとからなる混合ポリオールを用いてもよい。混合ポリオールを用いると、NCO%を高くし接着性を向上させるとともに、組成物の粘度を低くすることができるという利点が得られる。混合ポリオールの混合比は特に限定はないが、ポリエーテルトリオールが半分以上であると好ましい。半分以上であると、高い官能基数、即ち、架橋点を確保することができ、得られるウレタン組成物がより優れた物性（モジュラス、硬度等）を得ることができるからである。混合ポリオールの平均分子量は、1000～7000である。平均分子量をこの範囲にすることにより、得られるウレタン組成物の粘度が適度なものとなり、シーリング材として優れた性能を発現できるからである。平均分子量は、より好ましくは3000～5000である。

【0009】本発明に用いるジイソシアネートは、NCO基を1分子内に2つ有するイソシアネートであれば特に限定されず、各種のジイソシアネートが使用可能である。例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；キシリレンジイソシアネート等のアリアル脂肪族ジイソシアネート等が好適に例示される。これらのジイソシアネートは、1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0010】ウレタンプレポリマー（A）合成におけるポリエーテルトリオール、もしくは、混合ポリオールと、ジイソシアネートとのNCO/OHの値は、1.1～2.5である。該範囲であると、得られるウレタンプレポリマー（A）は低分子量となり、粘度を低くすることができ、ひいては、本発明の組成物の粘度を低くすることが出来るからである。NCO/OHは、好ましくは1.8～2.2である。NCO/OHがより高い値であると、得られるウレタンプレポリマー（A）をより低分子量とすることができ、ウレタンプレポリマー（A）の粘度をより低くでき、ひいては本発明の組成物の粘度を低くすることができるとし、上記ポリオールとジイソシアネートとの反応に要する時間を短くすることが出来るからである。

【0011】ポリエーテルトリオール、もしくは、混合ポリオールとジイソシアネートとの反応において、反応温度は、用いる混合ポリオールの量により異なるが、80～100℃が好ましい。反応時間は、24～48時間が好ましい。

【0012】本発明の組成物は、前記ウレタンプレポリマー（A）の分子末端イソシアネート基に、モノアルコール、もしくはポリエーテルモノオールが結合してなる変性ウレタンプレポリマーを含有するウレタンプレポリマー組成物である。本発明に用いられるモノアルコールは、特に限定はないが、好ましくは、沸点が本発明の組成物の合成時の反応温度よりも高いものがよい。合成時に揮散して失われないためである。このようなモノアルコールとしては、例えば、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、n-ペンタノール、イソペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキサノール等を挙げることができる。

【0013】本発明に用いられるポリエーテルモノオールには、特に限定はなく、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等のアルキレンオキシドと、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の活性水素化合物との付加重合によって製造される各種のものが使用可能である。具体的には、ポリテトラメチレンモノオール、ポリエチレンモノオール、ポリプロピレンモノオール、ポリオキシプロピレンモノオール、ポリオキシブチレンモノオール等を挙げることができる。これらのポリエーテルモノオールは、1種もしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。本発明に用いられるポリエーテルモノオールは、平均分子量が200～2000のものが用いられる。平均分子量をこの範囲にすることにより、このポリエーテルモノオールが結合してなる変性ウレタンプレポリマーを含有する本発明の組成物の粘度が適度なものとなり、シーリング材として優れた性能を発現できるからである。平均分子量は、より好ましくは300～1000である。

【0014】上述のように本発明の組成物が含む変性ウレタンプレポリマーは、ウレタンプレポリマー（A）の分子末端イソシアネート基の一部に、上記モノアルコール、もしくはポリエーテルモノオールが結合してなるものである。低分子量のウレタンプレポリマーの分子末端にはイソシアネート基が結合している。この分子末端イソシアネート基が、硬化時に水分と反応すると炭酸ガスを発生すると考えられ、その結果、ウレタン組成物の硬化時の発泡の原因となると考えられる。しかし、本発明においては、ウレタンプレポリマー（A）の合成後に、モノアルコール、もしくはポリエーテルモノオールを、ウレタンプレポリマー（A）に後添加することにより、モノアルコール、もしくはポリエーテルモノオールを分

子末端イソシアネート基の一部と結合させており、炭酸ガスの発生を抑制することができる。また、ウレタンプレポリマー(A)合成時に未反応のまま遊離イソシアネートとして残ったイソシアネート残基も、硬化時の発泡の原因となると考えられるが、このイソシアネート残基とも、モノアルコールもしくはポリエーテルモノオールが反応して、イソシアネート残基による発泡を抑制することができる。モノアルコール、もしくはポリエーテルモノオールが結合するウレタンプレポリマー(A)の分子末端イソシアネート基の割合は、5〜30モル%である。5モル%未満であると、本発明の組成物の硬化時の発泡を抑制する効果が十分では無く、30モル%超では、接着に有効なイソシアネート基が十分ではなくなるからである。このようなモノアルコール、もしくはポリエーテルモノオールが結合する該イソシアネート基の割合は、好ましくは5〜10モル%である。

【0015】5〜30モル%の範囲の中で、モノアルコール、もしくはポリエーテルモノオールをより多く添加すると、分子末端イソシアネート基がより多く減り、架橋点がへるため、得られる本発明の組成物のモジュラスや硬度が低くなる。また、逆に該範囲の中で、モノアルコール、もしくはポリエーテルモノオールをより少なく添加すると、分子末端イソシアネート基がより多く残り、架橋点が多く残るので、得られる本発明の組成物のモジュラスや硬度が高くなる。すなわち、本発明の組成物は、後添加するモノアルコール、もしくはポリエーテルモノオールの量を変化させるだけで、そのモジュラスや硬度を簡単に調節することができる。このような組成物の物性(モジュラス、硬度)の調節は、従来の調節方法、例えば、組成物の合成に用いるポリオールの分子量や、 NCO/OH の値を調節するという方法に比べ、より簡単に行なえる簡便な調節方法である。

【0016】ウレタンプレポリマー(A)とモノアルコール、もしくはポリエーテルモノオールとの反応において、反応温度は、用いる混合ポリオールの量により異なるが、40〜80℃が好ましい。反応時間は、2〜6時間が好ましい。

【0017】本発明のウレタン組成物は、上記必須の成分に加え、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、可塑剤、溶剤、充填剤、反応促進触媒等の添加剤を含有していてもよい。可塑剤としては、ジ・イソデシルフタレート(DIDP)、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸誘導体や、テトラヒドロフタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、トリメリット酸、イソフタル酸、アジピン酸、クエン酸等の誘導体等が挙げられる。可塑剤の含有量は、本発明の組成物中、5〜30重量%が好ましい。溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素や、ミネラルスピリット等が挙げられる。溶剤の含有量は、本発明の組成物中、1〜5重量%

が好ましい。充填剤としては、カーボンブラック、クレー、タルク、炭酸カルシウム、ホワイต์カーボン、無水珪酸、あるいはこれらの混合物が挙げられる。充填剤の含有量は、本発明の組成物中、40〜70重量%が好ましい。反応促進触媒としては、ジオクチル錫ジラウレート(DOTL)、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、第一錫オクテート、オクチル酸鉛、トリエチレンアミン、ペンタメチレンジエチレントリアミン等が挙げられる。反応促進触媒の含有量は、本発明の組成物中、0.1〜1重量%が好ましい。

【0018】本発明のウレタン組成物は、粘度が低く取扱性に優れ、硬化時に発泡が抑止され、かつ、硬化後の物性が必要に応じて容易に調節しうる組成物である。このような本発明の組成物は、自動車用シーリング材、建物用コーティング材、シーリング材等に好適である。

【0019】

【実施例】以下に、実施例を示して、本発明を更に具体的に説明する。

(実施例1) ポリアプロピレントリオール(分子量5000)100重量部と、可塑剤としてジ・イソノニルアジペート(DINA)15重量部を反応容器に入れ120℃、 1×10^{-2} atmで12時間減圧脱水した後、50℃に冷却し、ここにTDI5重量部と、MDI5重量部とを攪拌しながら添加し、80℃で36時間反応させて、ウレタンプレポリマーを得た。ついで、このウレタンプレポリマーに、イソプロピルアルコール0.4重量部を加え、ウレタン組成物を得た。

【0020】(実施例2) モノアルコールとしてイソプロピルアルコール0.6重量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてウレタン組成物を得た。

(実施例3) モノアルコールとしてイソプロピルアルコール0.8重量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてウレタン組成物を得た。

(実施例4) モノアルコールの代わりに、ポリエーテルモノオールとしてポリプロピレンモノオール(分子量500)0.4重量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてウレタン組成物を得た。

(実施例5) ポリアプロピレントリオール100重量部の代わりに、ポリプロピレントリオール70重量部とポリプロピレンジオール30重量部とからなる混合ポリオールを用い、モノアルコールの代わりに、ポリエーテルモノオールとしてポリプロピレンモノオール(分子量500)0.4重量部を用いた以外は、実施例1と同様にしてウレタン組成物を得た。

【0021】(比較例1) ポリアプロピレントリオール100重量部の代わりに、ポリプロピレントリオール70重量部とポリプロピレンジオール30重量部とからなる混合ポリオールを用い、モノアルコールもしくはポリエーテルモノオールを添加しなかった以外は、実施例1と同様にしてウレタン組成物を得た。

【0022】得られたウレタン組成物について、以下の特性を測定評価した。

1) 粘度

得られたウレタン組成物について、混練後20℃24時間後の粘度をE型粘度計によって測定した。

2) 発泡性

得られたウレタン組成物をガラスに塗布し3時間放置後、40℃の温水中にて3日間硬化させ、発泡性を観察

した。表中、○は発泡が全く無かったことを、×は発泡があったことを示す。

3) モジュラス

得られたウレタン組成物の硬度をJIS K 6829に準拠して測定した。結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

表 1

	実 施 例					比較例
	1	2	3	4	5	1
ポリエーテルトリオール： ポリプロピレントリオール	100	100	100	100	70	70
ポリエーテルジオール： ポリプロピレンジオール					30	30
ジイソシアネート： TDI	5	5	5	5	5	5
MDI	5	5	5	5	5	5
可塑剤： ジイソニルアジペート	15	15	15	15	15	15
モノアルコール： イソプロピルアルコール	0.4	0.6	0.8			
ポリエーテルモノオール： ポリプロピレンモノオール				4	4	
粘度 (ps)	220	215	220	230	230	240
発泡性	○	○	○	○	○	×
硬度 (HS)	55	52	48	55	50	55

【0024】

【発明の効果】本発明のウレタン組成物は、粘度が低く取扱作業性に優れ、高温多湿下、例えば、40℃の温水中等の条件下で促進硬化を行なっても全く発泡しない。また、本発明のウレタン組成物は、後添加するモノアル

コール、もしくは、ポリエーテルモノオールの添加量を変えると簡単な操作によりその物性（例えばモジュラス）を容易に調節できるものである。従って、本発明のウレタン組成物は、一液湿気硬化型の自動車用ウレタンシーリング材等に極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09K 3/10

識別記号

F I

C09K 3/10

D